

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-303588

(43)Date of publication of application : 24.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-030081

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 06.02.2003

(72)Inventor : YAMADA MASAYUKI

AOYAMA SHIGEO

KA EIYO

UEDA TOKUJI

(30)Priority

Priority number : 2002031102

Priority date : 07.02.2002

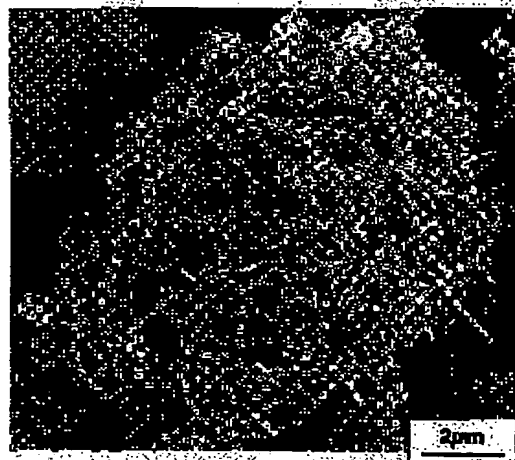
Priority country : JP

(54) ELECTRODE MATERIAL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, AND NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery of high capacity and superior cycling characteristic, by inhibiting the expansion of an electrode material.

SOLUTION: This electrode material is composed of complex particles including a material including lithium and an alloying element, and a conductive material, a ratio of the material including lithium and the alloying element is not less than 30 mass% and not more than 80 mass% to the total mass of the complex particles, the composite particles have cavities inside thereof, and V_s is at least 35% and not more than 70%, when bulk density of the complex particles is D_1 (g/cm³), true density of the complex particles is D_2 (g/cm³), and a volumetric population (%) of the cavities of the complex particles is $V_s = (1 - 1.35 \times D_1/D_2) \times 100$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

28.10.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-303588
(P2003-303588A)

(43) 公開日 平成15年10月24日 (2003. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テグト [®] (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-30081 (P2003-30081)	(71) 出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(22) 出願日	平成15年2月6日 (2003. 2. 6)	(72) 発明者	山田 将之 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2002-31102 (P2002-31102)	(72) 発明者	青山 茂夫 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(32) 優先日	平成14年2月7日 (2002. 2. 7)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極材料およびその製造方法、並びに非水二次電池用負極および非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電極材料の膨張を抑えることにより、高容量でかつサイクル特性に優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムと合金化可能な元素を含む材料と、導電性材料とを含む複合体粒子からなる電極材料であって、リチウムと合金化可能な元素を含む材料の割合が、複合体粒子の全質量に対して30質量%以上80質量%以下であり、複合体粒子が、内部に空隙を有し、複合体粒子の嵩密度をD1 (g/cm³)、複合体粒子の真密度をD2 (g/cm³)、複合体粒子の空隙体積占有率 (%) を $V_s = (1 - 1.35 \times D1 / D2) \times 100$ とした場合、V_s が35%以上70%以下である電極材料とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと合金化可能な元素を含む材料と、導電性材料とを含む複合体粒子からなる電極材料であって、

前記リチウムと合金化可能な元素を含む材料の割合が、前記複合体粒子の全質量に対して30質量%以上80質量%以下であり、

前記複合体粒子が、内部に空隙を有し、

前記複合体粒子の嵩密度を $D1$ (g/cm^3)、前記複合体粒子の真密度を $D2$ (g/cm^3)、前記複合体粒子の空隙体積占有率 (%) を $Vs = (1 - 1.35 \times D1 / D2) \times 100$ とした場合、 Vs が35%以上70%以下であることを特徴とする電極材料。

【請求項2】 前記リチウムと合金化可能な元素が、ケイ素である請求項1に記載の電極材料。

【請求項3】 前記リチウムと合金化可能な元素を含む材料が、平均粒径が2 μm 以下の粒子である請求項1または2に記載の電極材料。

【請求項4】 前記導電性材料が、繊維状またはコイル状の炭素材料および繊維状またはコイル状の金属材料から選ばれる少なくとも一つである請求項1～3のいずれかに記載の電極材料。

【請求項5】 前記複合体粒子が、炭素を含む材料によって被覆されている請求項1～4のいずれかに記載の電極材料。

【請求項6】 前記炭素を含む材料が、炭化水素系ガスを気相中で熱分解して得られる炭素および炭素前駆体を焼成して得られる炭素から選ばれる少なくとも一つを含む請求項5に記載の電極材料。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の電極材料の製造方法であって、

前記リチウムと合金化可能な元素を含む材料と、前記導電性材料と、樹脂とを混合して造粒することにより複合体粒子を形成する工程と、

前記複合体粒子を加熱して前記樹脂を燃焼または昇華させて除去することにより、前記複合体粒子内に空隙を形成する工程とを含む電極材料の製造方法。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載の電極材料の製造方法であって、

前記リチウムと合金化可能な元素を含む材料と、前記導電性材料とを溶媒中で分散させて混合物とし、前記混合物を噴霧して乾燥するスプレードライ法により造粒することにより複合体粒子を形成する工程を含む電極材料の製造方法。

【請求項9】 請求項7または8に記載の製造方法を実施した後に、前記複合体粒子と、前記導電性材料とは異なる導電性材料とを混合してさらに造粒することにより複合体粒子を形成する工程を含む電極材料の製造方法。

【請求項10】 請求項7～9のいずれかに記載の製造方法を実施した後に、前記複合体粒子を、炭素を含む材

料により被覆する工程を含む電極材料の製造方法。

【請求項11】 請求項1～6のいずれかに記載の電極材料を含む非水二次電池用負極。

【請求項12】 前記非水二次電池用負極の充電開始の電位をリチウム金属に対して1.5Vとし、この充電開始時の前記複合体粒子の体積を $V1$ 、前記複合体粒子1g当たり1000mAhの電気量の充電を行った後の前記複合体粒子の体積を $V2$ 、さらにその充電状態から前記複合体粒子をリチウム金属に対して1.5Vの電位まで放電させた後の前記複合体粒子の体積を $V3$ とした場合に、 $(V2 - V1) / V1 \times 100$ で求められる充電時の体積膨張率 (%) が68%以下であり、かつ、 $(V2 - V3) / (V2 - V1) \times 100$ で求められる放電時の体積収縮率 (%) が85%以上である請求項11に記載の非水二次電池用負極。

【請求項13】 請求項11または12に記載の非水二次電池用負極と、正極と、非水電解質とを備えた非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高容量でかつサイクル特性に優れた非水二次電池を構成することのできる電極材料およびその製造方法、並びにその電極材料を用いた非水二次電池用負極および非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水二次電池は高容量かつ高電圧、高エネルギー密度であることから、その発展に対して大きな期待が寄せられている。この非水二次電池では、電解液として有機溶媒にリチウム(Li)塩を溶解させた有機溶媒系の電解液が用いられ、負極活性物質としてLiまたはLi合金が用いられてきた。しかし、負極活性物質としてLiまたはLi合金を用いて二次電池として機能させた場合、充電時にLiのデンドライトが生成するために内部短絡を起こしやすくなり、また、析出したデンドライトは高比表面積で活性が高いため安全性に欠けるという問題があった。さらに、そのデンドライトと電解液中の溶媒とが反応して電子伝導性を欠いた被膜がデンドライトの表面上に形成されて電池の内部抵抗が高くなり、充放電効率が低下し、その結果としてサイクル耐久性が乏しくなるという問題もあった。

【0003】現状では、LiやLi合金に代えて、Liイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能なコークスやガラス状炭素などの非晶質炭素、天然または人造の黒鉛などの炭素材料を負極材料として用いることによってサイクル耐久性を改善し、二次電池として機能させている。

【0004】また最近では、小型化および多機能化した携帯機器用二次電池の高容量化が望まれるにつれて、ケイ素(Si)や錫(Sn)などのように、より多くのLiを合金化して吸蔵可能な半金属および金属が負極材料

として注目を集めており、単位体積当たりの容量を大きくするため、Siまたはその化合物を負極活物質とする試みがされている。例えば、特許文献1には、 Li_tSi ($0 \leq t \leq 5$)を負極活物質として用いた非水二次電池が開示されている。

【0005】また、本発明に関連する先行技術としては、例えば特許文献2などがある。

【0006】

【特許文献1】特開平7-29602号公報

【0007】

【特許文献2】特開2000-272911号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記Liと合金化可能な負極材料は炭素材料に比べて高容量であるが、充放電を繰り返すと、負極材料自体が膨張・収縮を繰り返して微粉末化し、負極の膨潤や電解液の不必要な吸収を引き起し、電極特性が劣化するという問題がある。その理由は以下のように考えられる。

【0009】例えば、Siは、その結晶学的な単位格子（立方晶、空間群Fd-3m）に8個のSi原子を含んでいる。格子定数 $a = 0.357 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 0.045 nm^3 であり、Si原子1個の占める体積（単位格子体積を単位格子中のSi原子数で除した値）は 0.0056 nm^3 である。ここで、Siを含む負極をLiを基準とした電位で 1.00 mV 以下まで充電する（Liを挿入させる）と、Liを多く含む化合物 $Li_{15}Si_4$ や $Li_{21}Si_5$ が生じ、容量は約 4000 mAh/g に相当するが、負極の体積膨張率が極めて大きくなる。例えば、 $Li_{21}Si_5$ の単位格子（立方晶、空間群F-43m）には8.3個のSi原子が含まれている（その格子定数 $a = 1.1875 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 0.0017 nm^3 であり、Si原子1個あたりの体積は 0.00021 nm^3 である）。この値は単体Siの 0.00021 nm^3 の3.95倍であり、このように充放電時の体積差が極めて大きいため、負極粒子に大きな歪みが生じ、負極粒子が微粉化するものと考えられる。その結果、負極粒子間に空間が生じ、負極粒子間の電気的接触（電子伝導ネットワーク）が分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加し、充放電容量が低下するものと考えられる。

【0010】また、特許文献2では、Si粒子が黒鉛および非結晶質炭素中に埋設された複合体粒子を負極に用いたリチウム二次電池が開示され、充放電特性に優れたリチウム二次電池を実現している。このようにSi粒子を黒鉛および非結晶質炭素と複合化することによって、Siの膨張が緩和でき、サイクル特性は向上する。しかし、およそ 1000 mAh/g 以上の高容量を発現するような複合体粒子では、サイクル特性は完全ではなく実用化に適するレベルに達しない。これは、上記のような高容量を発現するには、Siに多くのLiが挿入される

必要があるため、Siの膨張がさらに大きくなり、複合体粒子の構造が破壊されるためと考えられる。

【0011】本発明は、上記従来の問題を解決し、高容量でかつサイクル特性に優れた非水二次電池を構成することのできる電極材料およびその製造方法、並びにその電極材料を用いた非水二次電池用負極および非水二次電池を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムと合金化可能な元素を含む材料と、導電性材料とを含む複合体粒子からなる電極材料であって、前記リチウムと合金化可能な元素を含む材料の割合が、前記複合体粒子の全質量に対して30質量%以上80質量%以下であり、前記複合体粒子が、内部に空隙を有し、前記複合体粒子の嵩密度を $D1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、前記複合体粒子の真密度を $D2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、前記複合体粒子の空隙体積占有率(%)を $V_s = (1 - 1.35 \times D1/D2) \times 100$ とした場合、 V_s が35%以上70%以下である電極材料を提供する。

【0013】また、本発明は、上記電極材料の製造方法であって、前記リチウムと合金化可能な元素を含む材料と、前記導電性材料と、樹脂とを混合して造粒することにより複合体粒子を形成する工程と、前記複合体粒子を加熱して前記樹脂を燃焼または昇華させて除去することにより、前記複合体粒子内に空隙を形成する工程とを含む電極材料の製造方法を提供する。

【0014】また、本発明は、上記電極材料の製造方法であって、前記リチウムと合金化可能な元素を含む材料と、前記導電性材料とを溶媒中で分散させて混合物とし、前記混合物を噴霧して乾燥するスプレードライ法により造粒することにより複合体粒子を形成する工程を含む電極材料の製造方法を提供する。

【0015】また、本発明は、上記電極材料を含む非水二次電池用負極を提供する。

【0016】また、本発明は、上記非水二次電池用負極と、正極と、非水電解質とを備えた非水二次電池を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】まず、本発明の電極材料の実施の形態について説明する。本発明の電極材料の一形態は、リチウムと合金化可能な元素を含む材料と、導電性材料とを含む複合体粒子からなる電極材料であって、リチウムと合金化可能な元素を含む材料の割合が、複合体粒子の全質量に対して30質量%以上80質量%以下であり、その複合体粒子が内部に空隙を有し、複合体粒子の嵩密度を $D1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、複合体粒子の真密度を $D2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、複合体粒子の空隙体積占有率(%)を $V_s = (1 - 1.35 \times D1/D2) \times 100$ とした場合、 V_s が35%以上70%以下である。

【0018】ここで、空隙体積占有率 $V_s = (1 - 1.$

$35 \times D1/D2 \times 100$ は、複合体粒子の体積に対する複合体粒子内の空隙体積の割合を意味する。すなわち、複合体粒子を真球状であると仮定すると、その球が3次的に最密充填する場合、面心立方格子状に充填され、その充填率(%)は、下記のとおりとなる。

【0019】

【数1】

【0020】 V_s は、複合体粒子の空隙と粒子内の空隙とを合わせた空隙量を反映した値となる。以上から、粒子内部の空隙は $(0.7405 \cdot 1/D1) - (1/D2)$ で表すことができ、空隙体積占有率はこれを粒子全体の体積 $(0.7405 \cdot 1/D1)$ で除したものととなる。 $1/0.7405 \approx 1.35$ とすると、上式は $1 - 1.35 \times D1/D2$ となり、空隙体積占有率(%)はこれに100をかけて、 $V_s = (1 - 1.35 \times D1/D2) \times 100$ となる。

【0021】複合体粒子の空隙体積占有率(V_s)が35%未満であると、充電時に複合体粒子が大きく膨張してしまう。すなわち、Liイオンの挿入(充電)に伴って、リチウムと合金化可能な元素を含む材料が膨張する際に、複合体粒子内にその膨張分を吸収する隙間が足りないため、複合体粒子が大きく膨張することが避けられない。一方、 V_s が70%を超えると、複合体粒子の作製そのものが困難となり、また、複合体粒子中の隙間が多くなりすぎて、リチウムと合金化可能な元素を含む材料と導電性材料との電子伝導ネットワークが構築されにくいため、充放電されにくくなる。なお、上記複合体粒子の嵩密度は、所定量の複合体粒子を容器に入れ、嵩密度測定装置を用いて、JIS法に準拠した嵩密度測定方法(JIS R1628)から求める。また、真密度は、ヘリウムガスを用いたガス置換式の密度計から求める。

【0022】また、リチウムと合金化可能な元素を含む材料の含有率は、複合体粒子の全質量に対して30~80質量%の範囲にある必要があり、特に45~65質量%の範囲が好ましい。30質量%未満の場合は、1000mAh/g程度の高容量を実現させるときに、リチウムと合金化可能な元素を含む材料の利用率が高くなりすぎて、複合体粒子の膨張が大きくなり、微粉化しやすくなる。また、80質量%を超えると、導電性材料との接触点が少なくなるため、電子伝導ネットワークの構築が困難となる。なお、この含有率は、蛍光X線による定性・定量分析から求めることができる。

【0023】上記複合体粒子に含まれるリチウムと合金化可能な元素を含む材料は、化合物でも元素単体(金属、半金属または半導体元素など)でもよく、また、結晶、低結晶およびアモルファスのいずれの状態でもよい。例えば、化合物としては酸化物や窒化物などが挙げられ、金属としては他の金属との合金や固溶体などが挙

げられ、他に金属間化合物でもよい。また、Si、Geなどの半導体元素にBやPをドーピングしてn型あるいはp型の半導体となり電気抵抗が大きく低下したものをを用いてもよい。リチウムと合金化可能な元素を含む材料は、体積膨張による内部応力の集中を避けるために球形が望ましい。また、Liと合金化可能な元素としては、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Ge、Pb、Si、Sn、Sb、Biなどの元素が好ましく用いられる。この中で、Siが最もLiの吸蔵量が大きく、かつ安価で環境面でも問題がないため特に好ましい。

【0024】また、上記リチウムと合金化可能な元素を含む材料は、平均粒径が2 μ m以下の粒子であることが好ましい。複合体粒子が微粉化し難くなり、より効果的にサイクル耐久性を向上できるからである。

【0025】本発明においては、複合体粒子が所定の空隙体積占有率を有することにより、その空隙を有効に活用し、充放電時のLiと合金化可能な元素を含む材料の体積膨張を吸収し、複合体粒子自体の体積膨張を抑制することができる。そのため、導電性材料としては、空隙を形成し易い繊維状またはコイル状の炭素材料および繊維状またはコイル状の銅などの金属材料から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。特に、繊維状炭素材料は、従来の粒子状のアセチレンブラックや人造黒鉛と比較して、柔軟性のある細い糸状であるため、接合または隣接する上記リチウムと合金化可能な元素を含む材料の膨張・収縮に効果的に追従することができ、加えて、嵩密度が大きいために、上記Liと合金化可能な元素を含む材料と多くの接合点を持つことができる。さらに、膨張・収縮に効果的に追従させるために、繊維状炭素材料は、塑性変形できるような弾性力を有するものが好ましい。

【0026】繊維状炭素材料としては、その繊維長と直径は特に制限されないが、平均繊維長は1 μ m以上30 μ m以下が好ましい。この範囲内であれば、複合体粒子内の電気的な接合が良好となり、複合体粒子内に電子伝導ネットワークを構築することができ、充放電特性が向上する。また、繊維状炭素材料の直径は2 μ m以下が好ましい。この範囲内であれば、繊維状炭素材料が十分な弾性を有し、リチウムと合金化可能な元素を含む材料の充放電サイクルに伴う膨張・収縮に効果的に追従できる。

【0027】この繊維状炭素材料は強い混練や分散処理によって粉砕されやすく、繊維状の形態をとれなくなる可能性がある。よって、複合化の際には繊維状炭素材料が粉砕されにくい条件で行うのが好ましい。

【0028】繊維状炭素材料としては、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維などを用いることができる。繊維状炭素材料以外の導電性材料としては、高い電気伝導性と高い保

液性を有し、リチウムと合金化可能な元素を含む材料が収縮しても接触を保つことができる機能を有するアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック、人造黒鉛、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素などが好適に使用できる。

【0029】また、上記複合体粒子は、さらに炭素を含む材料によって被覆されていることが好ましい。複合体粒子の膨張を効果的に抑制し、さらに複合体粒子間の電氣的接触抵抗を下げるためである。図3に炭素を含む材料によって被覆された複合体粒子の放電時と充電時の模式断面図を示す。Liと合金化可能な元素を含む材料である例えばSi粒子と、導電性材料である例えばCとを所定の空隙とともに外殻（被覆層）で覆うことにより、複合体粒子の膨張を抑制できる。

【0030】特に、トルエンなどの炭素と水素を含む化合物からなるガス（炭化水素系ガス）を気相中で熱分解して得られる炭素、または炭素前駆体を焼成して得られる難黒鉛化炭素（ハードカーボン）系の炭素で被覆することが好ましい。これらの炭素は電子伝導性に優れているからである。また、上記2種類の炭素を組み合わせることで被覆するとより効果的である。

【0031】炭素前駆体としては石油系、石炭系のものが使用でき、例えば、合成ピッチ、タール類、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリ（ α -ハロゲン化アクリロニトリル）などのアクリル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂などが使用できる。複合体粒子との混合に際して、これらの炭素前駆体を溶解する溶媒を用いてもよい。溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、アセトンなどのケトン類、メタノール、エタノールなどの各種アルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの炭化水素類などが挙げられる。混合の際に溶媒を用いた場合には、焼成前に50～150℃の温度で、好ましくは減圧下で混合物を加熱することにより、溶媒を除去する。

【0032】また、上記熱分解や焼成は700℃以上で行うのが好ましく、800℃以上で行うのがより好ましい。処理温度が高い方が不純物の残存が少なく、かつ導電性の高い良質な炭素が得られるからである。以上の観点から、複合体粒子を炭素で被覆する場合には、リチウムと合金化可能な元素を含む材料の融点は700℃以上であることが好ましい。

【0033】次に、本発明の電極材料の製造方法の実施の形態について説明する。本発明の複合体粒子の製造方法の一形態は、リチウムと合金化可能な元素を含む材料と導電性材料とを造粒することにより複合体粒子を作製するものである。その後、樹脂などの炭素前駆体と混合し、炭素前駆体を炭素化するか、あるいはCVD法（Chemical Vapor Deposition

Method）により炭素被覆する方法によって、複合体粒子を炭素で被覆することもできる。造粒方法としては、転動造粒、圧縮造粒、焼結造粒、振動造粒、混合造粒、解砕造粒、転動流動造粒、スプレードライ法による造粒などが好適に用いられる。

【0034】スプレードライ法による造粒は、材料と溶媒とを混合したスラリーを噴霧して乾燥することにより造粒する方法である。材料粒子を2 μ m以下に粉碎、分散するには溶媒中で行う方が効率的であるため、スプレードライ法による造粒は2 μ m以下の微粒子を複合化させるのに適している。また、スプレードライ法は粒径の制御も容易であり、造粒された粒子の形状も球形であり、さらに強混練や強分散処理を行わないため、繊維状の導電性材料を用いても、繊維形状が粉碎されるおそれが少ないため、造粒方法としては特に好ましい。スプレードライ法に用いる溶媒としては、非水系溶媒（水を含まない溶媒）を用いるのが好ましい。水系溶媒（水を含む溶媒）を用いると、リチウムと合金化可能な元素を含む材料の表面が酸化される可能性が高いからである。非水系溶媒としては、特にアルコール類が取扱性や乾燥の容易性の観点から好ましい。また、スラリーの分散にはビーズミルやボールミル、湿式のジェットミルなどが好適に使用できる。分散剤を兼ねた造粒時のバインディングには、ポリビニルピロリドン（PVP）やポリビニルアルコール（PVA）などが好適に使用できる。造粒後に残存した分散剤やバインディングは、加熱処理により炭化することができる。また、スプレードライ法による造粒の後、その粒子をさらに他の導電性材料とともに転動造粒や転動流動造粒などを行って2段階で造粒すると、効率的に空隙が導入でき、さらに電子伝導ネットワークも効率的に構築できるため特に好ましい。

【0035】複合体粒子中の空隙体積占有率は、混合材料の種類、平均粒径、混合割合、造粒条件などを制御することで、35～70%を達成できる。特に、1つの複合体粒子に含まれるリチウムと合金化可能な元素を含む材料の全表面積 S_s と、導電性材料の全表面積 S_c の比 S_c/S_s が0.5以上50以下であると35%以上の空隙体積占有率を得ることが容易となる。また、ポリエチレン（PE）やポリスチレン（PS）などの樹脂を造粒前の材料に含ませて造粒し、その後に加熱して樹脂を燃焼または昇華させて除去することにより、より効果的に複合体粒子の空隙のサイズや量をコントロールできる。

【0036】次に、本発明の非水二次電池用負極および非水二次電池の実施の形態について説明する。本発明の非水二次電池用負極の一形態は、上記で説明した本発明の電極材料を含む負極である。

【0037】また、上記本発明の電極材料を含む非水二次電池用負極は、非水二次電池用負極の充電開始の電位をリチウム金属に対して1.5Vとし、この充電開始時

の複合体粒子の体積を V_1 、複合体粒子1g当たり1000mAhの電気量の充電を行った後の複合体粒子の体積を V_2 、さらにその充電状態から複合体粒子をリチウム金属に対して1.5Vの電位まで放電させた後の複合体粒子の体積を V_3 とした場合に、 $(V_2 - V_1) / V_1 \times 100$ で求められる充電時の体積膨張率(%)を68%以下に、かつ、 $(V_2 - V_3) / (V_2 - V_1) \times 100$ で求められる放電時の体積収縮率(%)を85%以上にすることができる。

【0038】これにより、高容量でかつサイクル特性に優れた非水二次電池を構成することができる。すなわち、充電時の体積膨張率が68%を超えた場合は、負極の厚さ方向の膨張が大きくなりすぎて、負極に歪みなどが発生したり集電体である金属箔が断裂するなどして電池構造および構成材料に対して悪影響が生じやすくなる。また、充放電サイクルに伴って、複合体粒子内部あるいは複合体粒子間の電子伝導ネットワークが断絶する可能性が高くなる。一方、放電時の体積収縮率が85%未満の場合、すなわち、充電により膨張した複合体粒子が放電時に収縮せず、充放電における粒子の膨張および収縮の可逆性に劣る場合は、リチウムと合金化可能な元素を含む材料と導電性材料との電気的接触が不十分であることが推定され、充放電サイクル特性などに問題が生じる。

【0039】また、上記非水二次電池用負極に用いる複合体粒子は、その比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。この範囲であれば、負極に含有されるバインダが複合体粒子の表面層に埋没しないため、複合体粒子と集電体との接着性が悪化せず、不可逆容量が増加する可能性が低い。

【0040】また、本発明の非水二次電池の一形態は、上記で説明した本発明の非水二次電池用負極と、正極と、非水電解質とを備えた非水二次電池である。

【0041】上記非水二次電池の充電方法は特に限定はされないが、定電流、または定電流と定電圧を組み合わせた方法で行うことが好ましい。例えば、設定電圧

(E)に達するまでは、充電を一定の電流値(I)で充電する定電流充電領域と、設定電圧(E)に達した後、設定電圧(E)で定電圧充電する定電圧充電領域とを組み合わせて充電を行う方法が好ましい。これにより、効率的な充電が可能となり、最短の時間で設定した容量を引き出すことができるからである。なお、充電電流値は特に限定はされないが、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下の電流密度で行うのが好ましい。これを超えると十分な容量が得られなくなる可能性があるからである。

【0042】また、リチウムと合金化可能な元素を含む材料に吸蔵されるLi量を制限することによって非水二次電池のサイクル特性が向上する場合がある。例えば、Siは充電されてLiとの合金(Li_xSi)を形成するが、 $x \leq 2.625$ の範囲であるのが好ましく、 $x =$

2.625を越える場合($\text{Li}_{2.1}\text{Si}_8$)には膨張率が大きくなり、サイクル特性が低下するという結果が得られている。

【0043】本発明の複合体粒子は単体でバインダと混合して負極用合剤(負極構成材の混合物)とすることができるが、さらに負極用の導電材料を導入してもよい。負極用合剤を作製する際の負極用導電材料は、構成された非水二次電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限はないが、通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人造黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック、炭素繊維や、金属粉(銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの粉末)、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体などの導電性高分子材料を1種、またはこれらを混合して用いることができる。

【0044】上記負極に用いるバインダとしては、例えば、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(E P D M)、スルホン化E P D M、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキッドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどやこれらの変成体などの1種、または2種以上を混合して用いることができる。

【0045】上記正極には、正極材料、導電材料、バインダなどが含まれる。この正極材料としては特に限定されることなく各種のものを使用することができるが、特に Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Mは、Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Crのうち少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.2$)などのLi含有遷移金属酸化物が好適に用いられる。

【0046】正極用の導電材料としては、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特にその種類は制限されない。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト類、またはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、または炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類などを単独、またはこれらを混合して使用できる。これらの導電材料の中で、人造黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラックが特に好ましい。

【0047】正極用のバインダとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレ

ン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などを使用でき、これらの材料を単独、または混合して用いることができる。また、これらの材料の中でより好ましい材料は、PVDFとPTFEである。

【0048】本発明の非水二次電池に用いるリチウムイオン伝導性の非水電解質としては、一般に電解液と呼ばれる液状電解質、またはゲル状ポリマー電解質、または固体電解質のいずれも用いることができるが、液状電解質やゲル状ポリマー電解質などが好ましい。

【0049】液状電解質は、有機溶媒と、その有機溶媒に溶解するLi塩とから構成されている。有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、燐酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンスルホンなどの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒を用いることができる。また、その有機溶媒に溶解させるLi塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸Li、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランLi、四フェニルホウ酸Liなどの1種以上を使用できる。中でも、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートと、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどとの混合溶媒に、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 などを含有させた液状電解質が好ましい。これら液状電解質を電池内に注入する量は特に限定されないが、活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。この液状電解質におけるLi塩の濃度は特に限定されないが、液状電解質1リットル当たり0.2~3.0モルが好ましい。

【0050】また、ゲル状ポリマー電解質は、上記液状電解質をゲル化剤でゲル化したものに相当する。そのゲ

ル化剤としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリルなどの直鎖状ポリマーまたはそれらのコポリマー、あるいは紫外線や電子線などの活性光線の照射によりポリマー化する多官能モノマー、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの四官能以上のアクリレートおよび上記アクリレートと同様の四官能以上のメタクリレートなどが用いられる。ただし、上記モノマーを使用する場合でも、モノマー自体がそのままでゲル化剤になるのではなく、それらをポリマー化したポリマーがゲル化剤として作用する。

【0051】上記のように多官能モノマーを用いて液状電解質をゲル化させる場合、必要であれば重合開始剤として、例えば、ベンゾイル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、ベンゾイルフェニルフォスフィンオキシド類、アセトフェノン類、チオキサントン類、アントラキノン類などを使用することができ、さらに重合開始剤の増感剤としてアルキルアミン類、アミノエステルなども使用することができる。

【0052】本発明の非水二次電池の形状としては、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型などのほか、電気自動車などに用いる大型のものなどいずれであってもよい。

【0053】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0054】(実施例1) 平均粒径 $1\mu\text{m}$ のSi粉末と、平均繊維長 $5\mu\text{m}$ で直径 $0.2\mu\text{m}$ の繊維状炭素(CF:カーボンファイバー)と、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の黒鉛とを、質量比でSi:CF:黒鉛=60:30:10の配合比で混合し、これらを攪拌式の転動造粒機を用いて造粒した。その結果、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の複合体粒子が得られた。その複合体粒子の真密度(D2)は $2.20\text{g}/\text{cm}^3$ 、高密度(D1)は $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率Vsは、 $V_s = (1 - 1.35 \times D1 / D2) \times 100$ の式から51%と求まった。

【0055】次に、得られた複合体粒子90質量部に対し、負極用導電材料として炭素粉末5質量部と、バインダとしてPVDF5質量部とを混合し、これらを脱水N-メチルピロリドンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布して、乾燥し、圧延した後、直径16mmの円板状に切り取って、これを真空中で24時間乾燥させて負極とした。

【0056】上記で得られた複合体粒子について、非水二次電池用負極の電極材料としての特性を下記の方法に

より試験した。

【0057】上記負極と、対極の金属Liとを組み合わせ、コイン型モデル電池を作製した。電解液には、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒（混合体積比1：1）に六フッ化リン酸リチウムを1 mol/L溶解したものをを用いた。負極の電位がリチウム金属基準で1.5 Vになるまで放電した後に、一部のモデル電池を分解し、後述の方法により充電開始時の複合体粒子の体積V1を求めた。次いで、残った電池を、負極の複合体粒子を1 g当たり1000 mAhの電気量で充電し、この中の一部の電池から同様の方法により複合体粒子の体積V2を求めた。さらに、残りの電池を、負極の電位がリチウム金属基準で1.5 Vになるまで放電させ、放電終了後に同様の方法により複合体粒子の体積V3を求めた。この結果から、充電時の体積膨張率 $[(V2-V1)/V1 \times 100]$ と放電時の体積収縮率 $[(V2-V3)/(V2-V1) \times 100]$ を求めた。その結果、充電時の体積膨張率は65%であり、放電時の体積収縮率は85%であった。

【0058】上記複合体粒子の体積は下記の方法で求めた。測定する負極をアルゴン雰囲気下でジメチルカーボネートにより洗浄した後、大気に触れることなく気密状態で走査型電子顕微鏡（SEM）まで搬送し、SEM写真から任意の粒子100個の粒径を求め、複合体粒子の形状を球状と仮定して体積を求めた。そして、100個の平均粒子体積を、求める複合体粒子の体積とした。

【0059】一方、上記複合体粒子を用いたコイン型モデル電池のサイクル特性を調べた。電池の充放電方法は以下のように行った。充電は電流密度を0.5 mA/cm²とし、定電流で充電を行い、充電電圧が120 mVに達した後、1/10の電流密度になるまで定電圧で充電を行った。放電は電流密度0.5 mA/cm²の定電流で行い、放電終止電圧は1.5 Vとした。

【0060】その結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1 g当たり1100 mAhであり、50サイクル目の容量保持率 $[(50 \text{ サイクル目の放電容量} / 2 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100]$ は70%であった。

【0061】（実施例2）平均粒径1 μmのSi粉末と、平均繊維長5 μmで直径0.2 μmのCFと、平均粒径2 μmの黒鉛とを、質量比でSi：CF：黒鉛=60：30：10の配合比で混合し、これらを攪拌式の転動造粒機を用いて造粒した。その結果、平均粒径10 μmの複合体粒子が得られた。このようにして作製した複合体粒子のSEM写真を図1に示す。

【0062】続いて、ベンゼンをカーボン源として、CVD法により1000℃で複合体粒子を炭素で被覆した。被覆した炭素量は被覆前後の複合体粒子の質量変化から求めた。その複合体粒子の組成は、質量比でSi：CF：黒鉛：CVD炭素=56：28：9：7であった。得られた複合体粒子の真密度は2.20 g/cm³

m³、嵩密度は0.85 g/cm³であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率Vsは、前述の計算式から48%と求めた。次に、実施例1と同様にして負極を作製したところ、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は50%であり、放電時の体積収縮率は92%であった。

【0063】また、実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1 g当たり1000 mAhであり、50サイクル目の容量保持率は85%であった。

【0064】（実施例3）平均粒径2 μmのSi粒子と、平均繊維長5 μmで直径0.2 μmのCFと、平均粒径2 μmの黒鉛とを、質量比でSi：CF：黒鉛=60：30：10の配合比で用いた以外は、実施例2と同様にして複合体粒子を作製した。得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して56質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は2.20 g/cm³、嵩密度は0.98 g/cm³であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は40%と求めた。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は62%であり、放電時の体積収縮率は88%であった。

【0065】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1 g当たり950 mAhであり、50サイクル目の容量保持率は75%であった。

【0066】（実施例4）実施例1と同じ原料を用いて、配合比を質量比でSi：CF：黒鉛=40：35：25とした以外は、実施例2と同様にして複合体粒子を作製した。得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して37質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は2.20 g/cm³、嵩密度は0.81 g/cm³であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は50%と求めた。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は50%であり、放電時の体積収縮率は92%であった。

【0067】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1 g当たり700 mAhであり、50サイクル目の容量保持率は95%であった。

【0068】（実施例5）実施例1と同じ原料を用いて、配合比を質量比でSi：CF：黒鉛=75：15：10とした以外は、実施例2と同様にして複合体粒子を作製した。得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して70質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は2.25 g/cm³、嵩密度は1.0 g/cm³であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は40%と求めた。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は55%であり、放電時の体積収縮率は85%であった。

【0069】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり1250mAhであり、50サイクル目の容量保持率は73%であった。

【0070】(実施例6) 平均粒径1 μ mのSi粒子と、平均繊維長10 μ mで直径0.1 μ mのCFと、平均粒径2 μ mの黒鉛とを、質量比でSi:CF:黒鉛=60:30:10の配合比で用いた以外は、実施例2と同様にして複合体粒子を作製した。得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対しては56質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は2.20g/cm³、嵩密度は0.73g/cm³であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は55%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は45%であり、放電時の体積収縮率は92%であった。

【0071】実施例1と同様にして行ったサイクル試験の結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり1050mAhであり、50サイクル目の電極の容量保持率は87%であった。

【0072】(実施例7) 平均粒径1 μ mのSi粒子と、平均繊維長10 μ mで直径0.2 μ mのCFとを、質量比でSi:CF=60:40の配合比で用いた以外は、実施例2と同様にして複合体粒子を作製した。得られた複合体粒子をコールタールピッチでコーティングした後、1300℃で焼成して複合体粒子の表面をハードカーボンで被覆した。

【0073】最終的に得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して52質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は2.10g/cm³、嵩密度は0.86g/cm³であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は45%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は35%であり、放電時の体積収縮率は95%であった。

【0074】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり950mAhであり、50サイクル目の電極の容量保持率は88%であった。

【0075】(実施例8) 実施例1と同じ原料に、さらに平均粒径0.2 μ mのポリスチレン粒子(PS)を加え、質量比でSi:CF:黒鉛:PS=30:15:5:50の配合比で用いた以外は、実施例2と同様にして複合体粒子を作製した。用いたPSはCVD処理時に燃焼または昇華するため粒子内に新たな空隙が形成される。最終的に得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して56質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は2.20g/cm³、嵩密度は0.73g/cm³であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は55%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は48%であ

り、放電時の体積収縮率は90%であった。

【0076】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり920mAhであり、50サイクル目の容量保持率は85%であった。

【0077】(実施例9) 平均粒径0.2 μ mのSi粒子と、平均繊維長5 μ mで直径0.2 μ mのCFと、平均粒径0.05 μ mのケッチェンブラック(KB)とを、質量比でSi:CF:KB=60:30:10の配合比で用いた以外は、実施例2と同様にして複合体粒子を作製した。得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して56質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は2.10g/cm³、嵩密度は0.68g/cm³であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は56%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は50%であり、放電時の体積収縮率は95%であった。

【0078】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり1000mAhであり、50サイクル目の容量保持率は87%であった。

【0079】(実施例10) 平均粒径0.2 μ mのSi粉末と、平均繊維長5 μ mで直径0.2 μ mのCFと、平均粒径0.05 μ mのKBと、分散剤としてのポリビニルピロリドン(PVP)とを、質量比でSi:CF:KB:PVP=60:30:10:4の配合比でエタノール中にて混合した。この混合物を湿式のジェットミルで分散混合し、その後得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒径10 μ mの造粒体を得られた。続いて、トルエンをカーボン源として、CVD法により1000℃で複合体粒子を炭素で被覆した。被覆した炭素量は被覆前後の複合体粒子の質量変化から求めた。その複合体粒子の組成は、質量比でSi:CF:KB:CVD炭素=50:25:8:17であった。得られた複合体粒子の真密度は2.10g/cm³、嵩密度は0.68g/cm³であった。従って、空隙体積占有率は58%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は48%であり、放電時の体積収縮率は95%であった。

【0080】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり1000mAhであり、50サイクル目の容量保持率は90%であった。

【0081】(実施例11) 平均粒径0.2 μ mのSi粉末と、平均粒径0.05 μ mのKBと、分散剤としてのPVPとを、質量比でSi:KB:PVP=70:30:3の配合比でエタノール中にて混合した。この混合物を湿式のジェットミルで分散混合し、その後得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒径3 μ mの造粒体を得られた。得られた造粒体

(Si/KB造粒体)と、平均繊維長 $5\mu\text{m}$ で直径 $0.2\mu\text{m}$ のCFとを、質量比でSi/KB造粒体:CF=85:15の配合比で混合し、その混合体を転動流動法にて造粒した。その結果、平均粒径 $15\mu\text{m}$ の複合体粒子が得られた。続いて、トルエンをカーボン源として、CVD法により 1000°C で複合体粒子を炭素で被覆した。被覆した炭素量は被覆前後の複合体粒子の質量変化から求めた。その複合体粒子の組成は、質量比でSi:CF:KB:CVD炭素=50:10:25:15であった。得られた複合体粒子の真密度は $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、嵩密度は $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ であった。従って、空隙体積占有率は60%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は47%であり、放電時の体積収縮率は95%であった。

【0082】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり 1000mAh であり、50サイクル目の容量保持率は92%であった。

【0083】(実施例12)平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のSi粉末と、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ のKBと、分散剤のPVPとを、質量比でSi:KB:PVP=70:30:3の配合比でエタノール中にて混合した。この混合物を湿式のジェットミルで分散混合し、その後得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の造粒体を得られた。続いて、トルエンをカーボン源として、CVD法により 1000°C で造粒体を炭素で被覆した。得られた複合体粒子をさらにコールタールピッチでコーティングした後、 1300°C で焼成して複合体粒子の表面をハードカーボンで被覆した。

【0084】このようにして作製した複合体粒子のSEM写真を図2に示す。最終的に得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して47質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、嵩密度は $0.78\text{g}/\text{cm}^3$ であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は50%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は40%であり、放電時の体積収縮率は95%であった。

【0085】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり 920mAh であり、50サイクル目の容量保持率は93%であった。

【0086】(実施例13)平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のSi粉末と、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ のKBと、分散剤のPVPとを、質量比でSi:KB:PVP=60:40:4の配合比でエタノール中にて混合した。この混合物を湿式のジェットミルで分散混合し、その後得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の造粒体を得られた。続いて、カーボン源なしに 1000°C で造粒体を焼成した。最終的に得られた複

合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して56質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、嵩密度は $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は52%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は55%であり、放電時の体積収縮率は85%であった。

【0087】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり 1050mAh であり、50サイクル目の電極の容量保持率は80%であった。

【0088】(実施例14)平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のSi/Si₂Ni複合体粉末と、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ のKBと、分散剤のPVPとを、質量比でSi:KB:PVP=85:15:1の配合比でエタノール中にて混合した。この混合物を湿式のジェットミルで分散混合し、その後得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒径 $7\mu\text{m}$ の造粒体を得られた。続いて、トルエンをカーボン源として、CVD法により 850°C で造粒体を炭素で被覆した。最終的に得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して40質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は $3.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、嵩密度は $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は50%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は40%であり、放電時の体積収縮率は93%であった。

【0089】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり 800mAh であり、50サイクル目の容量保持率は95%であった。

【0090】(比較例1)平均粒径 $1\mu\text{m}$ のSi粉末と、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の黒鉛とを、質量比でSi:黒鉛=60:40の配合比で用いた以外は、実施例1と同様にして複合体粒子を作製した。得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して56質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は $2.20\text{g}/\text{cm}^3$ 、嵩密度は $1.14\text{g}/\text{cm}^3$ であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は30%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は100%であり、放電時の体積収縮率は77%であった。

【0091】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり 840mAh であったが、50サイクル目の容量保持率は40%であり、大幅な容量低下が認められた。

【0092】(比較例2)平均粒径 $1\mu\text{m}$ のSi粉末と、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の黒鉛とを、質量比でSi:黒鉛=90:10の配合比で用いた以外は実施例1と同様にして複合体粒子を作製した。得られた複合体粒子のSi含

有率は、複合体粒子の全質量に対して84質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は 2.20 g/cm^3 、嵩密度は 1.10 g/cm^3 であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は32%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は110%であり、放電時の体積収縮率は70%であった。

【0093】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり1400mAhであり、50サイクル目の容量保持率は10%であった。

【0094】（比較例3）平均粒径 $1\mu\text{m}$ のSi粉末と、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の黒鉛とを、質量比でSi：黒鉛=25：75の配合比で用いた以外は、実施例1と同様にして複合体粒子を作製した。得られた複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して20質量%であり、また、その複合体粒子の真密度は 2.20 g/cm^3 、嵩密度は 1.17 g/cm^3 であった。従って、この複合体粒子の空隙体積占有率は28%と求まった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は75%であり、放電時の体積収縮率は83%と求まった。

【0095】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり500mAhであり、50サイクル目の容量保持率は50%であった。

【0096】（参考例1）コールタールピッチのテトラヒドロフラン（THF）溶液にテトラメトキシシラン（TMOS）を溶解した。この溶液に平均粒径 $5\mu\text{m}$ の黒鉛を添加して、還流しながら攪拌・混合した。それぞ

れの配合比は質量比でTHF：コールタールピッチ：TMOS：黒鉛=10：1：1：3である。次いで、THFを真空乾燥して除去した。得られた粉末を窒素気流中、 1000°C でコールタールピッチおよびTMOSを分解・炭素化して、珪素を含有する黒鉛および非晶質炭素からなる複合体粒子を得た。この複合体粒子のSi含有率は、複合体粒子の全質量に対して6質量%であり、その複合体粒子の空隙体積占有率は12%であった。また、実施例1と同様にして測定した充電時の体積膨張率は30%であり、放電時の体積収縮率は80%であった。

【0097】実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり400mAhであり、50サイクル目の容量保持率は70%であった。

【0098】（参考例2）平均粒径 $2\mu\text{m}$ のSi粒子と、平均繊維長 $5\mu\text{m}$ で直径 $0.2\mu\text{m}$ のCFとを、質量比でSi：CF=60：40の配合比で乳鉢により混合して、電極材料とした。この電極材料は、SiとCFとが単に混合されているのみで、複合体は形成されなかった。この電極材料を用いて実施例1と同様にして負極を作製した。

【0099】また、実施例1と同様にしてサイクル試験を行った結果、2サイクル目の放電容量は複合体粒子1g当たり650mAhであり、50サイクル目の放電容量はほとんど0mAh/gであった。

【0100】以上の結果を表1に示した。

【0101】

【表1】

	空隙体積占有率V _g (%)	充電時の体積膨張率(%)	放電時の体積収縮率(%)	2サイクル目の放電容量(mAh/g)	50サイクル目容量保持率(%)
実施例1	61	65	85	1100	70
実施例2	48	50	92	1000	85
実施例3	40	62	88	950	75
実施例4	50	50	92	700	95
実施例5	40	55	85	1250	73
実施例6	55	45	92	1050	87
実施例7	45	35	95	950	88
実施例8	55	48	90	920	85
実施例9	56	50	95	1000	87
実施例10	58	48	95	1000	90
実施例11	60	47	95	1000	92
実施例12	50	40	95	920	93
実施例13	52	55	85	1050	80
実施例14	50	40	93	800	95
比較例1	30	100	77	840	40
比較例2	32	110	70	1400	10
比較例3	28	75	83	500	50
参考例1	12	30	80	400	70
参考例2	—	—	—	650	0

【0102】表1から明らかなように、実施例1～14の複合体粒子は、充電時における粒子の膨張が少なく、かつ放電時において可逆的に収縮できることが分かる。

また、大きな放電容量を示し、充放電サイクルを繰り返しても容量低下が少なくサイクル特性にも優れていた。一方、空隙体積占有率が小さい比較例1～3は、充電時

の膨張が大きく、可逆性に劣り、充放電サイクル後の容量保持率も著しく低くなった。

【0103】なお、参考例1は特許文献2を参考にした例であり、参考例2は複合体粒子を形成させていない例である。

【0104】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、電極材料の膨張を抑えることにより、高容量でかつサイクル特性

に優れた非水二次電池を構成することができる。

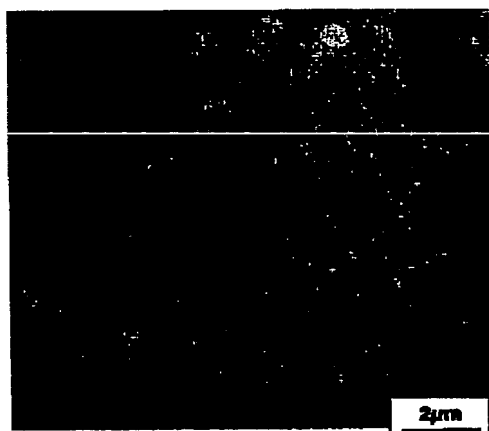
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例2における複合体粒子のSEM写真である。

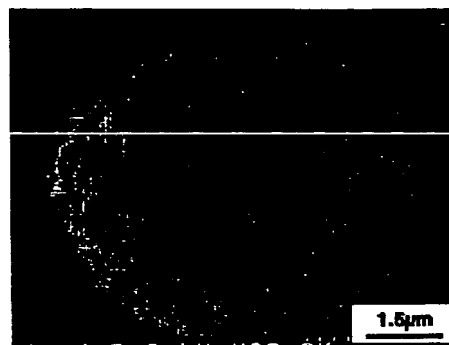
【図2】 本発明の実施例12における複合体粒子のSEM写真である。

【図3】 炭素を含む材料によって被覆された複合体粒子の放電時と充電時の模式断面図である。

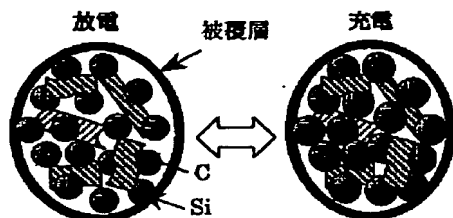
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 夏 永姚

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 上田 篤司

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AL06 AL11 AL18
AM03 AM05 AM07 BJ03 CJ02
CJ08 CJ22 CJ24 DJ15 DJ16
HJ01 HJ05 HJ07 HJ08
5H050 AA07 AA08 BA17 CB07 CB11
DA09 EA08 FA16 FA17 FA18
GA02 GA06 GA10 GA22 GA24
GA28 HA01 HA05 HA07 HA08